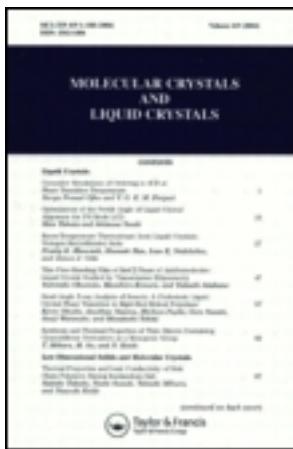


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 20 February 2013, At: 13:09
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman)

Alain Gruger ^a, François Romain ^a & Nicole Le Calvé ^a

^a Lasir-CNRS-2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Alain Gruger , François Romain & Nicole Le Calvé (1984): Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman), Molecular Crystals and Liquid Crystals, 116:1-2, 85-109

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948408072497>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-*n*-alcoxyazoxoxybenzenes

II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman)†

ALAIN GRUGER, FRANÇOIS ROMAIN et NICOLE LE CALVÉ

LASIR-CNRS-2, rue Henri Dunant-94320 Thiais-France

(Received May 17, 1984)

A study of the infrared and Raman spectroscopic changes occurring in the frequency range 200–1600 cm⁻¹ at the solid-solid or solid-liquid crystal transitions of the homologous series of 4,4'-di-*n*-alkoxyazoxoxybenzenes (*n* = 1 to 7)‡ has enabled us to determine their molecular configurations in the solid phases and the liquid crystal state. In the low temperature solid phase, the alkoxy tails of the *n* = 2, 3, 5, 7 compounds have an all-*trans* configuration whereas those of the *n* = 4 and 6 compounds show *g*[±] or *g*[±]*tg*[±] defects. Some kind of configurational change appears at the crystal polymorphic transition for *n* = 3, 4, 5 and at the mesomorphic transition for *n* = 6 and 7 according to the relative importance of the enthalpic and entropic variations of the crystal-crystal or crystal-liquid crystal transition. As to the *n* = 1 and 2 compounds, it seems that the perturbations observed are related to a statistical disorder of the azoxy group rather than the two possible orientations of the methoxy or ethoxy groups around the ring-to-oxygen bond.

INTRODUCTION

Dans un travail précédent, nous avons mis en évidence à la fois par analyse thermique différentielle et par spectroscopie Raman dans les

†This work has been partially presented at the 4th European Winter Conference on "Liquid Crystals of Low Dimensional Order and Their Applications" which occurred in Bovec, Yugoslavia March 26–30, 1984.

‡*n* denotes the number of carbons in the tail of the 4,4'—*n*-alkoxyazoxoxybenzenes CH₃(CH₂)_{*n*-1}O-C₆H₄-N₂-O-C₆H₄O(CH₂)_{*n*-1}CH₃

4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes (DAAB) ($n = 1$ à 7) un phénomène de polymorphie cristalline commun à tous ces composés mésomorphogènes.¹ A partir des valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie mesurées au cours des transitions solide-solide et par comparaison des spectres Raman des deux polymorphes dans la région des modes externes, il nous a été possible de distinguer deux types de transition: pour les termes $n = 1, 2, 4, 6, 7$ on note des transitions peu énergétiques correspondant à des perturbations intermoléculaires faibles tandis que pour les termes $n = 3, 5$, les transitions sont fortement énergétiques et font intervenir des changements configurationnels importants dans les molécules ainsi qu'une forte expansion de la maille cristalline. Les perturbations d'origine intramoléculaire sont liées aux possibilités d'isomérie *cis-trans* des chaînes latérales par rapport au groupement azoxy et au désordre qui peut s'instaurer dans ces chaînes du fait de leur possibilité d'expansion spatiale. Les spectroscopies infrarouge et Raman appliquées à l'étude des vibrations intramoléculaires ont souvent été utilisées pour élucider des problèmes configurationnels de chaînes aliphatiques;²⁻⁸ elles nous ont paru bien adaptées à l'étude de notre problème. Nous avons donc entrepris l'étude des sept premiers termes de la série dans la région des modes internes, par infrarouge et Raman afin de suivre l'évolution des perturbations configurationnelles au cours des transitions solide-solide, solide-cristal liquide, cristal liquide-liquide.

BIBLIOGRAPHIE, PRÉSENTATION DES RESULTATS

Nous avons publié précédemment une étude spectroscopique infrarouge et Raman complète du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène dans les phases solide stable à température ordinaire, nématische et liquide;⁹ les travaux effectués depuis¹⁰ ne nous semblent pas infirmer les attributions que nous avons proposées pour les modes internes.

Schnur^{11,12} a étudié par spectroscopie Raman, dans la région 26–1700 cm^{-1} , les sept premiers termes de la série des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes; les spectres publiés ne font apparaître que les raies fortes en raison d'un phénomène de fluorescence résultant d'une décomposition thermique et photochimique de l'échantillon due à la fois aux conditions d'observation et à la pureté insuffisante des composés. Le travail d'attribution concerne uniquement le mode longitudinal acoustique d'ordre 1, relatif aux chaînes aliphatiques latérales nommé mode "accordéon" par Mizushima *et al.*¹³ Dans le cas de $n = 2, 3, 5, 7$ seule la phase solide basse température est étudiée;

pour $n = 4$, le spectre de la phase solide haute température publié nous paraît devoir correspondre à la forme solide provenant de la transition qui s'effectue à 321 K non observée par cet auteur plutôt qu'à celle qui a lieu à 358 K.¹ Quant au spectre présenté comme étant celui de la phase solide métastable du 4,4'-diméthoxyazoxylbenzène, communément nommée "forme blanche" en raison de son aspect, il nous semble plutôt correspondre à celui de la forme solide stable à la température ordinaire.

Si l'on exclut le dérivé $n = 1$ pour lequel nous n'avons pu obtenir le spectre infrarouge de la forme métastable, les spectres infrarouge et Raman de tous les autres composés dans les états solide, cristal liquide et liquide isotrope ont été enregistrés entre 200 et 1600 cm⁻¹. En ce qui concerne les phases solides haute température, les spectres ont été obtenus à une température juste supérieure à celle de la transition polymorphique. Toutefois, pour les composés $n = 2, 4, 6, 7$ en raison d'un phénomène d'hystérésis, les spectres infrarouge et Raman ont également été obtenus à la température ambiante et à 90 K; pour les dérivés $n = 1$ et $n = 5$, par contre, les enregistrements des spectres infrarouge pour le premier, infrarouge et Raman pour le second de cette phase solide I† n'ont pu être effectués dans ces conditions de température en raison de la vitesse de transformation intrinsèque I-II activée par les conditions expérimentales propres aux techniques (forces superficielles des parois, pression, épaisseur de l'échantillon).

Le but de notre travail étant d'étudier spectroscopiquement les changements configurationnels des chaînes latérales dans ces composés lors des transitions solide-solide, solide-cristal liquide, cristal liquide-liquide, il nous a semblé inutile de reporter les spectres dans leur ensemble, hormis dans le cas du spectre Raman de la forme métastable du 4,4'-diméthoxyazoxylbenzène, difficile à obtenir et des spectres infrarouge et Raman de l'espèce perdeutériée sur les parties aliphatiques du 4,4'-diéthoxyazoxylbenzène qui nous seront utiles au cours du travail d'attribution. Pour les autres composés, nous présenterons uniquement les régions spectrales dans lesquelles se situent des bandes ou raies qui subissent des perturbations en intensité ou en fréquence lors des transitions. Lorsque au cours des transitions II-I ou I-I', aucune perturbation spectrale n'est observée ($n = 2, 4, 6, 7$), seuls ont été représentés les spectres des états solide et cristal liquide. Par

† Afin de faciliter l'exposé de nos résultats, nous désignerons par II la phase solide thermodynamiquement stable à température ordinaire (phase solide basse température); les autres phases solides seront désignées par I, I' dans le sens des températures croissantes de leur domaine d'existence (phases solides haute température).

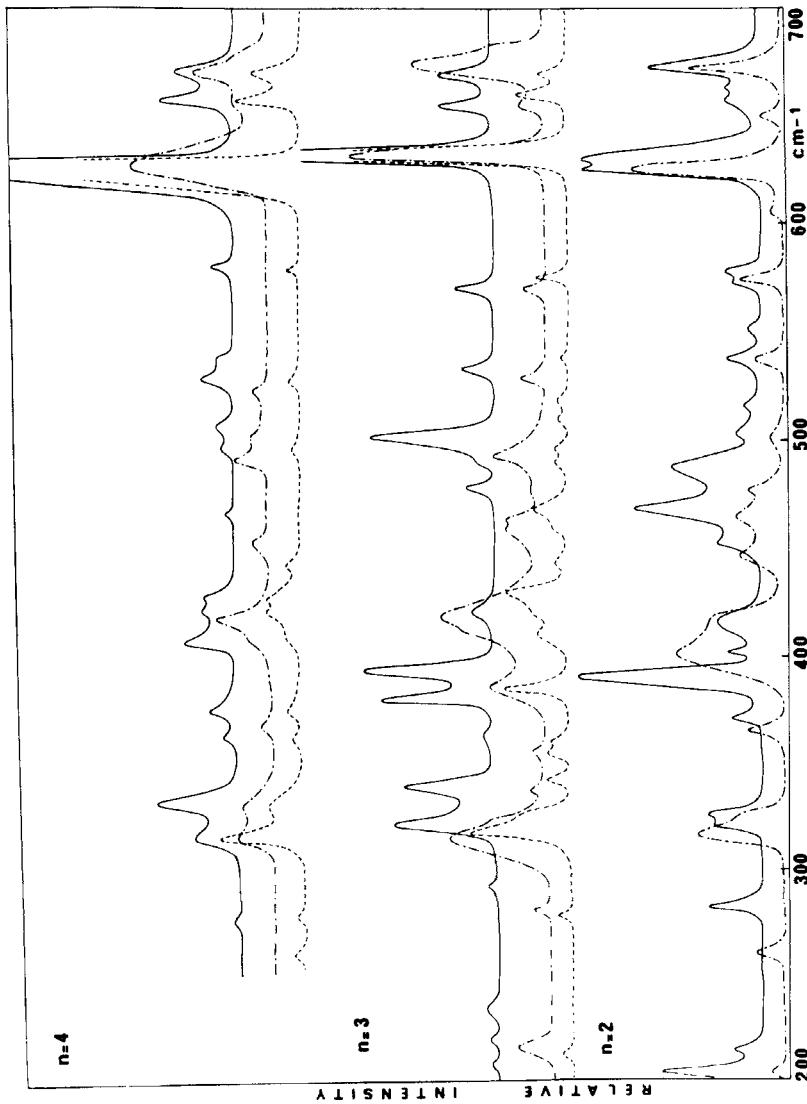


FIGURE 1 Spectres Raman entre 200 et 700 cm^{-1} de 4,4'-di- n alcoxyazoxybenzenes ($n = 2$ à 4) dans les phases solides II (—), I (···) et cristal liquide (- - -).

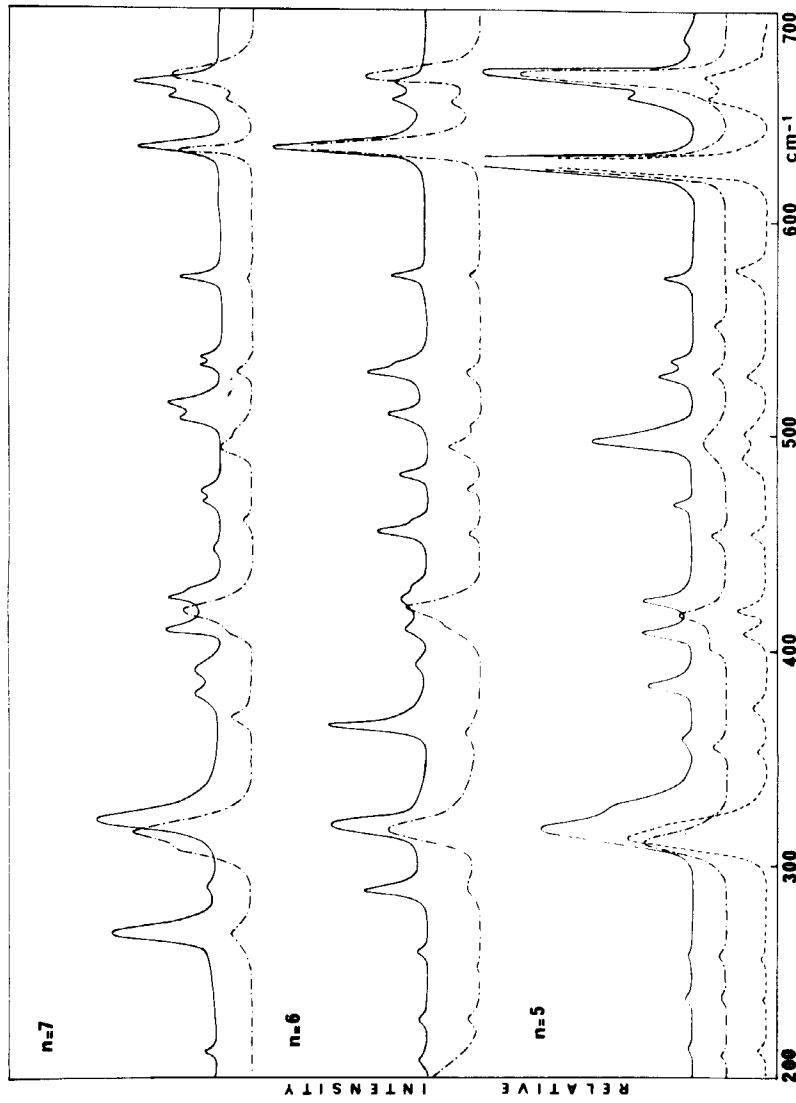


FIGURE 2. Spécies Raman entre 200 et 700 cm $^{-1}$ de 4, 4'-di- n alcoxyazoxybenzènes ($n = 5$ à 7) dans les phases solides II (—), I (....) et cristal liquide (---).

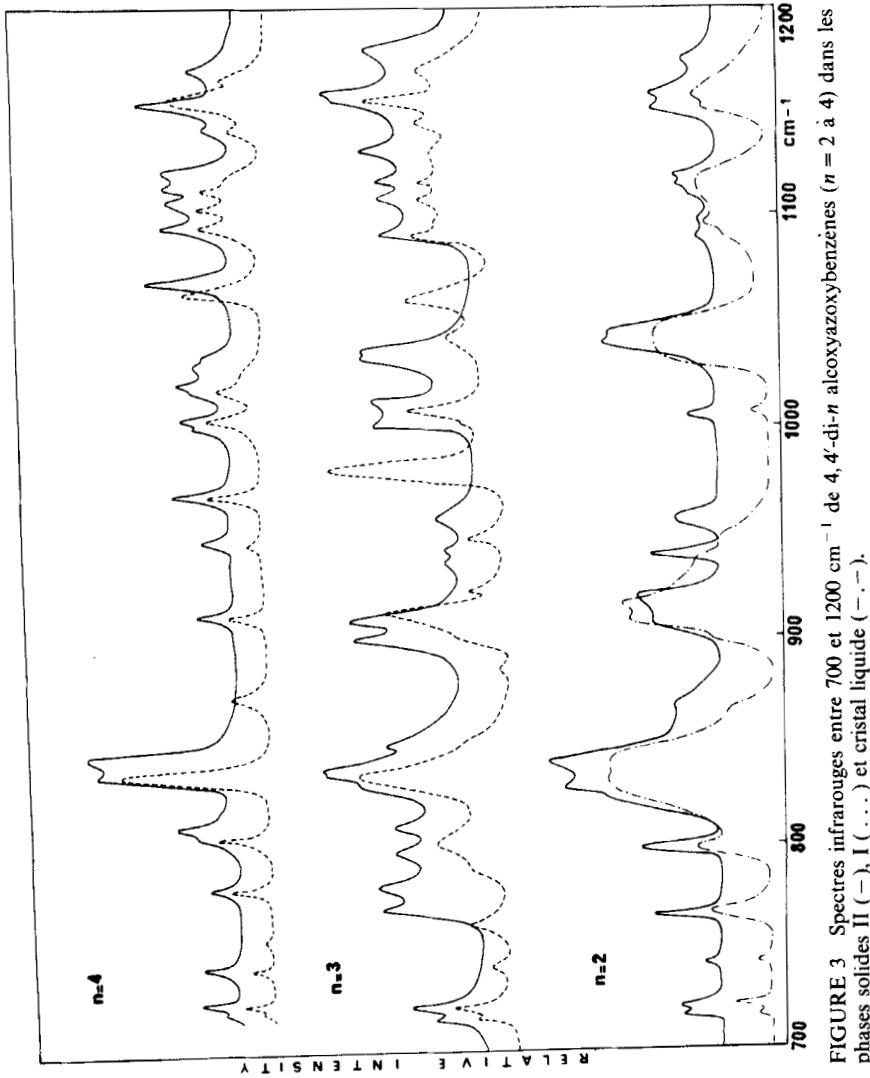


FIGURE 3 Spectres infrarouges entre 700 et 1200 cm^{-1} de 4,4'-di- n alcoxyazobénzènes ($n = 2$ à 4) dans les phases solides II (—), I (---) et cristal liquide (— · —).

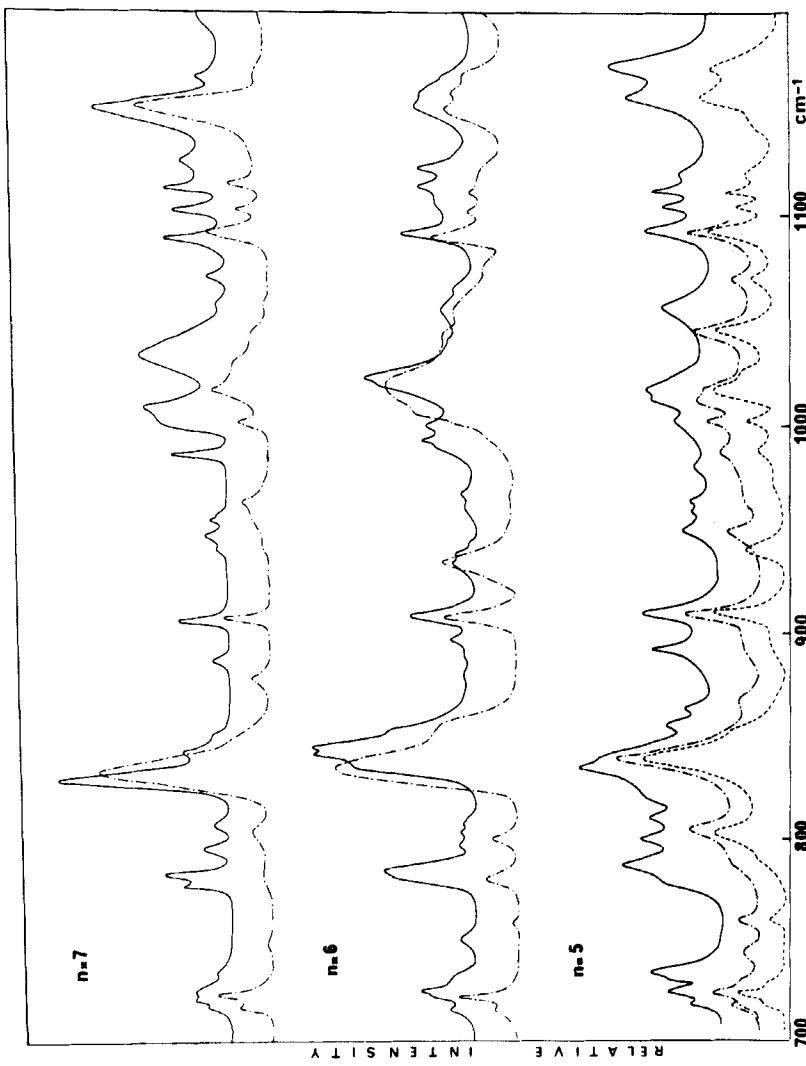


FIGURE 4. Spectres infrarouges entre 700 et 1200 cm^{-1} de 4,4'-di- n alcoxyazoxybenzènes ($n = 5$ à 7) dans les phases solides II (—), I (· · ·) et cristal liquide (---).

ailleurs, le passage de l'état cristal liquide à l'état liquide n'induisant aucun changement spectral en dehors du phénomène classique d'élargissement des raies dû à l'augmentation de l'agitation thermique, les spectres des composés dans l'état liquide n'ont jamais été représentés.

Pour les composés $n = 2$ à 7, nous avons reporté en spectroscopie Raman les régions spectrales $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1 et 2) et $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5) et en spectroscopie infrarouge la région $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3 et 4). Pour le dérivé $n = 1$, le spectre Raman de la forme métastable blanche joint à celui de la forme thermodynamiquement stable à la température ordinaire est représenté sur la figure 6. Enfin, les spectres infrarouge et Raman de 200 à 1600 cm^{-1} de l'espèce perdeutériée sur les parties aliphatiques du $4,4'$ -diéthoxyazoxybenzène ont été reportés dans la Fig. 7.

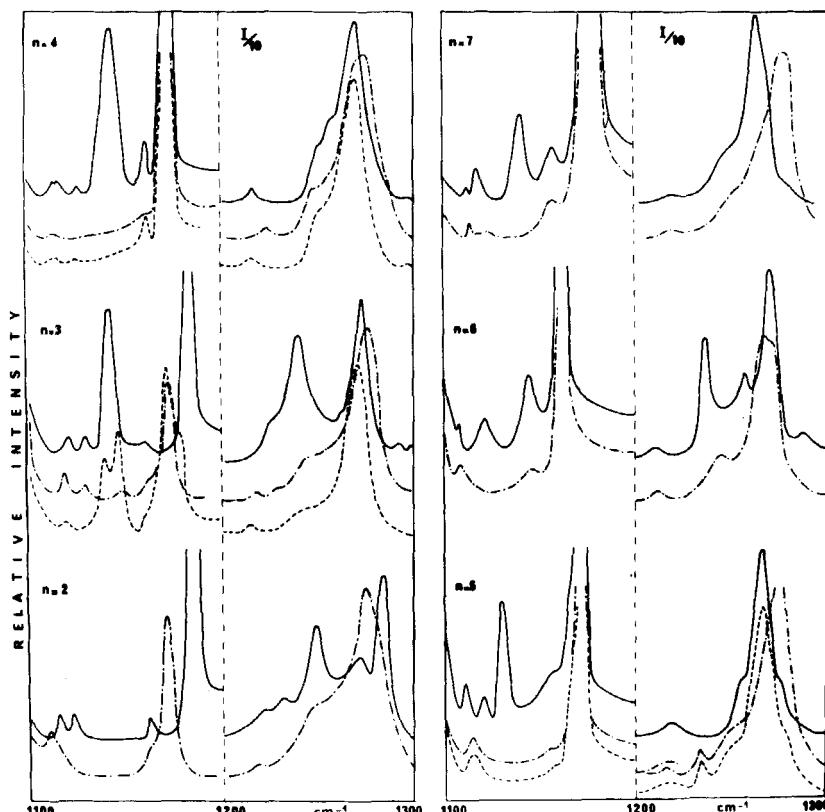


FIGURE 5 Spectres Raman entre 1100 et 1300 cm^{-1} de $4,4'$ -di- n alcoxyazoxybenzenes ($n = 1$ à 7) dans les phases solides II (-), I (· · ·) et cristal liquide (- - -).

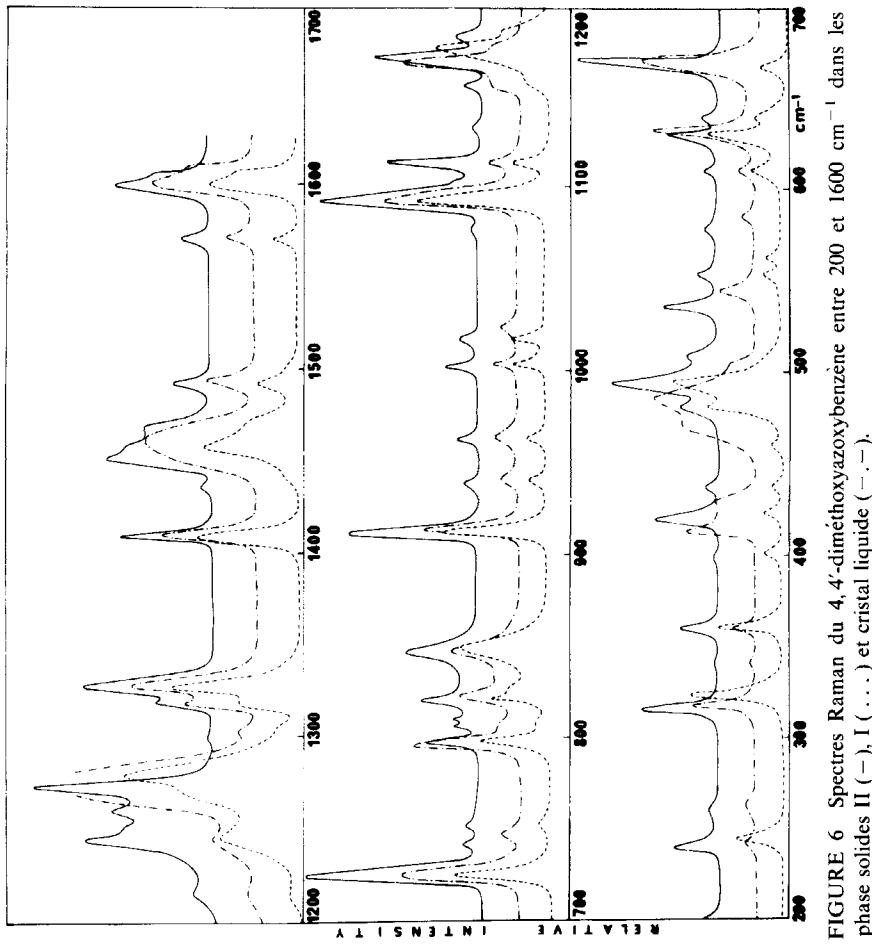


FIGURE 6 Spectres Raman du 4,4'-diméthoxyazobenzène entre 200 et 1600 cm^{-1} dans les phases solides II (—), I (···) et cristal liquide (---).

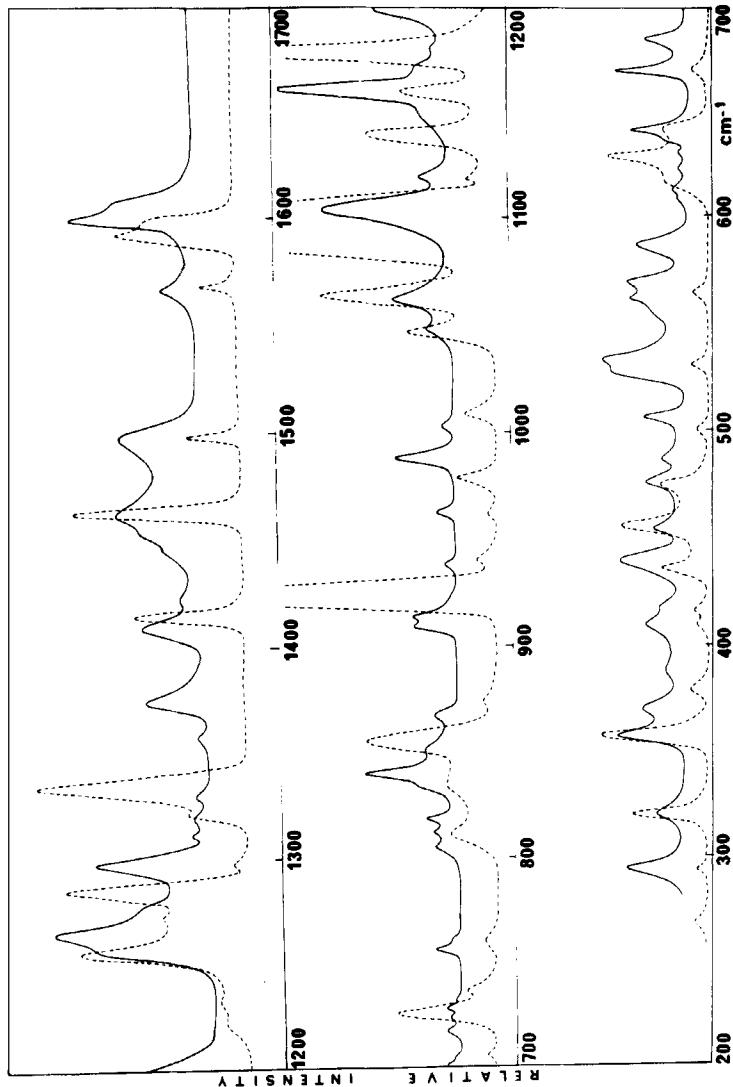


FIGURE 7 Spectres infrarouge (—) et Raman (· · ·) entre 200 et 1600 cm^{-1} du diéthoxy $D_{10}-4$ -azoxybenzène dans la phase solide II.

DENOUMBREMENT DES VIBRATIONS

La partie centrale rigide de la molécule, commune à tous les composés étudiés, possède 63 vibrations internes qui peuvent se répartir en 48 modes benzéniques, 9 modes dus au groupement CarNNOCar et 6 modes provenant des mouvements des noyaux l'un par rapport à l'autre.¹⁴ Pour la chaîne alcoxy $-O-(CH_2)_{n-1}CH_3$ on attend $n+1$ vibrations de valence dont 2ν COC et $(n-1)\nu$ CC, $n+1$ vibrations de déformation dans le plan de la chaîne et $n+1$ vibrations de déformation hors de ce plan. Parmi les $2(n+1)$ modes de déformation, six concernent la séquence CarOCalCal (δ CarCarO, δ CarOCal, δ OCalCal, γ CarOCal, γ CarCarO, γ OCalCal); les $2(n-2)$ vibrations restantes sont à relier à la chaîne hydrocarbonée: $n-2$ à des vibrations de déformation plane δ CCC et $n-2$ à des vibrations de torsion τ CCC.¹⁵ Enfin, neuf vibrations sont attendues pour chaque groupement méthyle¹⁶ et à chaque groupement méthylène correspondent 6 vibrations: deux modes de valence, deux modes de balancement respectivement dans le plan ωCH_2 et hors du plan rCH_2 , deux vibrations de déformation de l'angle HCH, symétrique δCH_2 et antisymétrique $t CH_2$.¹⁵

Notons le couplage présent dans tous les dérivés benzéniques disubstitués en 4,4' entre les modes de valence des vibrateurs CarOCal, CarN et les modes benzéniques 1, 12 et 6a, selon la notation de Wilson,¹⁷ conduisant pour chacune des parties de la molécule (partie aniline et partie nitrobenzène) à six modes couplés nommés respectivement e'_s, e'_{as}, e, d, d' et c .¹⁸

Notons que dans l'état solide, chacun des modes précédemment décrit éclate théoriquement en 4 composantes (1 Ag, 1 Bg, 1 Au, 1 Bu) dans le cas d'une structure monoclinique groupe facteur C_{2h} et en deux composantes dans le cas d'une structure triclinique groupe facteur C_i (1 Ag, 1 Au).

DISCUSSION

Dans un premier temps, nous nous limiterons à l'attribution des vibrations internes des solides II, puis seront relevées les modifications spectrales se manifestant lors des transitions solide II-solide I ou solide I-mésophase. L'étude de ces modifications nous conduira à proposer d'une part une structure intramoléculaire complexe de la phase solide II de certains composés et d'autre part des changements de structures des chaînes latérales de tous les composés lors de ces transitions.

A. Interprétation des spectres des phases solides II

Les attributions que nous proposons ont été faites en ce qui concerne la partie centrale, à l'aide des résultats antérieurs que nous avons publiés sur le *trans*-azoxybenzène¹⁴ et le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène.⁹ Pour les parties latérales flexibles, hormis l'étude sur l'anisole¹⁶ il n'existe pas dans la littérature de travaux infrarouge et Raman, relatifs à des chaînes alcoxy directement liées à des noyaux benzéniques; nous nous sommes aidés des résultats antérieurs relatifs aux alcanes¹⁹⁻²² et de certains travaux isolés, concernant des acides carboxyliques à chaîne longue.¹⁵

Nous présenterons notre étude par ordre de fréquences croissantes en développant les attributions des modes propres aux chaînes latérales; l'attribution des modes benzéniques peu sensibles à l'allongement des chaînes latérales ou à l'état physique des composés ne sera discutée que lorsqu'il s'agira de modes couplés ou bien lorsque cela permettra d'éclaircir une région spectrale complexe. L'ensemble des attributions proposées est rassemblé dans le Tableau I.

1. Région 200–700 cm⁻¹. Les modes de déformation hors du plan des queues flexibles, les vibrations de torsion des groupements méthyle et les mouvements de balancement des noyaux d'une même molécule l'un par rapport à l'autre se situent⁹ entre 200 et 300 cm⁻¹; toutefois, les faibles intensités des absorptions et raies relevées dans ce domaine de fréquence (Fig. 1, 2) nous empêchent de proposer une attribution précise. Au-dessus de 300 cm⁻¹ sont attendus les modes benzéniques 6 *b*, 16 *a*, 16 *b*, les modes couplés *c*₁, *c*₂, *d'*, les vibrations provenant de la partie centrale δ_2 CNN, γ CNNC, les modes de déformation des chaînes latérales δ CarCarO, δ CarOCal, δ OCalCal à partir de *n* = 2 et enfin à partir de *n* = 3, *n* – 2 vibrations δ CCC.

La comparaison des spectres infrarouge et Raman des 4,4'-diéthoxyazoxybenzènes, hydrogéné et deutérié (Fig. 2, 7) nous a permis de séparer les vibrations de déformation plane des queues flexibles et les modes benzéniques couplés en raison de leur sensibilité à la deutérialisation, des vibrations provenant de la partie centrale. Par ailleurs, il nous a paru plus logique d'attribuer dans le premier groupe de vibrations les raies et absorptions sensibles en fréquence ou en intensité lors des transitions solide-solide ou solide-mésophase plutôt à des vibrations propres à la chaîne alcoxy qu'à des modes benzéniques couplés (Tableau I).

Parmi les modes de déformation plane des chaînes alkyles attendus, seul le mode symétrique ou mode "accordéon" fortement actif en Raman a pu être attribué; rappelons que la fréquence de ce mode est

TABLEAU I : Fréquences et attributions des vibrations fondamentales des dién-alcoxy-4,4'-azoxybenzènes ($n = 1 \text{ ou } 2$)

	1	2	ρ^*	2,*,*	3	4	5	6	7
Attributions IR Raman IR Raman IR Raman IR Raman IR Raman IR Raman									
e^*_s	1280f	1282f	1244f	1227f	1,00	1237f	1285f	1261f	1247f
3	1298f	1295f	1250f	1279f	1,00	1296f	1298m	1276fp	1276f
*4	1316f	1319fp	1316f	1,00	1324fp	1317f	1320f	1317f	1320f
$\nu \text{ N}$	1331m	1331f	1331m	1,00	1334f	1333m	1330m	1328f	1330m
$\kappa \text{ CH}_2$	1391f	1366f	1,22	1145f	1141f	1376f	1381m	1375m	1375m
δCH_3		1392f			1063f	1060f	1394f	1395f	1395f
19 b	1411f	1412f	1415f	1,00	1416f	1412f	1411f	1411f	1413f
δCH_3	1424f	1424f	1424f		1423f	1420fp	1422f	1425f	1423fp
$\nu \text{ NN}$	1436f	1437f	1436f	1,36	1053f	1436f	1433f	1433f	1436f
δCH_3		1462f	1463f	1464f	1,37	1050m	1050f	1454fp	1454m
19 a	1462f	1465f	1464f	1,00	1468f	1465f	1457fp	1456fp	1456f
$\delta \text{as CH}_3, \text{CH}_2$	1470fp	1470fp	1477f	1,23	1156f	1473f	1477fp	1474fp	1475fp
8 a	1563m	1562m	1560m	1,00	1565m	1562m	1563m	1564m	1564m
B b	1590f	1592f	1590f	1,00	1594f	1590f	1595f	1594fp	1592fp
	1602f	1604fp	1602f	1,00	1604fp	1602fp	1602f	1602fp	1602fp

$$\kappa_D = \frac{\nu}{\nu_D}$$

**diséthoxy-4,4'-azoxysubstitué sur les chaînes alaphiques latérales
TF : très forte ; F : forte ; f : faible ; tf : très faible ; ep : épaulement

	1	2	δ^*	2,3x	3	4	5	6	7
	IR	Raman		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
A1t ₁ ; E ₁ ; T _{2g}	315f	316f	318f	320f	1,30	321f	322f	313f	314f
Y CrO ₄						321f	321f	314f	314f
6 C ₁ t ₁ ; A ₁						337f	337f	331f	331f
6 O ₂ Ct ₁ ; A ₁						358f	358f	364f	364f
C ₁	361m	361m	368f	368f	1,08	380f	389f	381f	381f
15a	395f	395f	398f	398f	1,03	358f	358f	364f	364f
C ₁	418f	418f	418f	418f	1,01	376d	376d	411f	411f
6 ₁ CNN	434m	434m	436f	436f	1,03	435m	435m	430m	430m
6 ₂ CNN	480f	481m	487f	487f	1,00	422m	422m	417f	417f
6 CarCar ₁						417f	417f	415f	415f
16 b	506f	506f	510f	510f	1,00	505f	505f	508f	508f
5 ₂ 2F	532F	532F	532F	532F	1,00	536f	536f	527f	527f
5 ₂ 3m	553F	553F	574ep	574ep	1,03	526f	526f	534f	534f
6 CarCar ₀						526f	526f	510f	510f
5 b	610m	610f	610f	610f	1,00	625f	625f	631f	631f
630m	630m	630f	630f	630f	1,01	620m	620f	630m	630f
d ₁ ' ₂	630F	630F	654F	654F	1,02	644m	644F	654m	654m
Y NO	667F	670F	668F	672F	1,00	672F	669F	668F	668F
4	717d	724m	718ep	720ep	1,00	720ep	718ep	725m	725m
d ₁ '	754m	752f	770m	773m	1,01	761f	754ep	784F	784F
r CH ₂	770m	772m	773m	773m	1,30	586m	586m	784F	784F

d'autant plus basse que la longueur de la séquence trans de la chaîne alkyle concernée est grande.^{23,24} Pour le dérivé $n = 3$, nous observons cette vibration à 337 cm^{-1} ; pour les composés $n = 4, 5$ et 7 , nos attributions sont en accord avec celles de Schnur;¹² enfin dans le composé $n = 6$, contrairement à ce qui avait été proposé par ce dernier auteur, deux raies à 289 cm^{-1} et à 367 cm^{-1} (malgré sa fréquence élevée) ont été reliées à ce type de mouvement: elles diminuent fortement en intensité lors de la transition mésomorphique. En ce qui concerne les modes de déformation du groupement alcoxy, leur fixité en fréquence quelle que soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée, montre un couplage faible ou nul entre ces vibrations et les modes "accordéon" des autres séquences de la chaîne. Notons que ce travail nous a conduit à réviser l'attribution concernant le mode $\delta\text{CarOCal}$ du composé $n = 1$ que nous avions proposée précédemment.⁹ A la majorité des vibrations attribuées dans cette région correspondent deux fréquences distinctes qui ne doivent pas être dues à des effets intermoléculaires car soit les éclatements observés sont importants, soit les deux fréquences apparaissent aussi en solution. Toutefois, il nous est impossible de préciser si ces deux fréquences proviennent du couplage du mode concerné par l'intermédiaire du pont central ou bien s'il faut attribuer chacune des fréquences à une des deux parties de la molécule, l'éclatement observé pour une même vibration provenant alors d'un état électronique différent de chacune des extrémités de la molécule.

2. *Région 700–1300 cm⁻¹.* Les modes benzéniques et les vibrations propres à la partie centrale, δCarNN et δNO attendus dans cette région ont été attribués sans difficulté à l'aide du travail antérieur fait sur le 4,4'-diméthoxyazobenzène (PAA)⁹ (Tableau I).

L'attribution des vibrations de valence du groupement alcoxy ($\nu\text{CarOCal}$) et de la chaîne hydrocarbonée (νCC) et des modes de déformation des groupements méthyles (r_{\parallel} et r_{\perp}) et méthylène ($r\text{CH}_2$) attendues dans cette région est plus délicate en raison des couplages possibles d'une part entre les modes $\nu\text{CarOCal}$, νCC , $r_{\parallel}\text{CH}_3$ et d'autre part entre les modes $r_{\perp}\text{CH}_3$ et $r\text{CH}_2$.^{25,26} La grande ressemblance dans la région 1200–1300 cm⁻¹, où nous avons situé dans le 4,4'-diméthoxyazobenzène les modes $\nu\text{CarOCal}$ couplés avec les modes benzéniques 1, 12 et 6 *a*, des spectres Raman de tous les composés (Fig. 5) avec soit celui du PAA stable ($n = 2, 3, 6$) soit celui de la forme métastable "blanche" ($n = 4, 5, 7$) a permis de les attribuer sans difficultés (Tableau I). La fixité en fréquence de ces modes quelque soit la longueur des chaînes latérales montre

l'existence d'un couplage très faible ou nul de ces vibrations avec les vibrations de valence de la chaîne hydrocarbonée; tout se passe comme si la chaîne hydrocarbonée avait d'un point de vue vibrationnel un comportement autonome, l'atome d'oxygène faisant écran entre les deux parties de la molécule.

Les vibrations ν_{CC} de la chaîne aliphatische ainsi que les modes de balancement dans et hors de son plan du groupement méthyle se situent^{15,25,26} entre 800 et 1150 cm^{-1} . La comparaison des spectres infrarouge des deux espèces isotopiques du 4,4'-diéthoxyazobenzène conduit à situer dans l'espèce hydrogénée les deux vibrations ν_{CC} vers 1040 cm^{-1} (Fig. 3) et dans l'espèce deutériée à 980–985 cm^{-1} ($\rho = 1,04$) (Fig. 7); par ailleurs la présence dans le dérivé D_{10} de deux bandes infrarouges vers 684 et 703 cm^{-1} (Fig. 7) absentes dans tous les spectres des dérivés hydrogénés de la série nous conduit à faire correspondre dans le dérivé H_{10} la bande infrarouge intense à 924 cm^{-1} (Fig. 3) absente du dérivé deutérié et une absorption contenue dans le massif à 1040 cm^{-1} aux deux vibrations de déformation $r_{\perp}\text{CH}_3$ attendues ($\rho \approx 1,30$). De même nous attribuons le mode de déformation $r_{\parallel}\text{CH}_3$ à la bande infrarouge faible à 1120 cm^{-1} déplacée vers 870 cm^{-1} dans le composé deutérié ($\rho = 1,30$) (Fig. 7). Dans les autres dérivés de la série, on retrouve les vibrations de déformation des groupements méthyles à des fréquences proches (Tableau I); la vibration du squelette carboné ν_{CC} totalement symétrique est attribuée à la raie intense qui apparaît à partir de $n = 3$ vers 1130 cm^{-1} dans les spectres Raman des composés (Fig. 5) tandis que les autres vibrations ν_{CC} ont été situées en accord avec l'attribution faite dans le composé $n = 2$, entre 1000 et 1100 cm^{-1} où elles sont surtout visibles en infrarouge (Tableau I).

Restent à attribuer dans cette région les vibrations de balancement hors du plan des groupements méthylène. La comparaison des deux espèces isotopiques du dérivé $n = 2$ (Fig. 3, 7) nous conduit à attribuer cette vibration dans l'espèce hydrogénée à 770 cm^{-1} superposée au mode benzénique couplé d'_1 ; dans le composé deutérié, elle se situe à 590 cm^{-1} ($\rho = 1,30$), le mode d'_1 étant alors observé à 761 cm^{-1} ($\rho = 1,01$). Dans les autres composés, ces vibrations ont été attribuées: elles correspondent généralement à des absorptions infrarouges faibles (Tableau I). L'ensemble des attributions proposées pour les modes propres aux parties hydrocarbonées des chaînes est conforté par l'étude des perturbations spectrales qui apparaissent dans tous les composés au cours des transitions soit polymorphique cristalline soit mésomorphique. L'étude de ces changements spectraux en rapport avec les variations de configuration des chaînes aliphati-

ques sera entreprise dans un chapitre ultérieur. Notons par ailleurs l'attribution des modes de torsion des groupements méthylène $t\text{CH}_2$ n'a pu être faite: en effet, ils sont attendus entre 1200 et 1300 cm^{-1} région dans laquelle se situent également les modes ν CarOCal très intenses en infrarouge et Raman (Fig. 5).

3. *Région $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$.* L'attribution des modes benzéniques 14, 19a, 19b, 8a, 8b, ainsi que celle des vibrations νNO , νNN a été faite à partir des résultats obtenus lors de notre étude sur le 4,4'-diméthoxyazoxylbenzène. Restent à attribuer dans cette région pour le groupement méthylène le mode de déformation symétrique et le mode de balancement parallèlement au plan de la chaîne carbonée ωCH_2 et pour le groupement méthyle, les modes de déformation $\delta_s\text{CH}_3$, $\delta'_s\text{CH}_3$, $\delta_a\text{CH}_3$. Les modes ωCH_2 n'ont pas été attribués en raison de leur faible activité IR et Raman. Les autres modes de déformation des groupements méthyles et méthylènes se situent dans tous les composés dans le massif infrarouge vers 1460 cm^{-1} où apparaît également le mode νNN . La comparaison des spectres des 4,4'-diéthoxyazoxylbenzène hydrogéné et perdeutérié sur ses parties aliphatiques conduit aux attributions réunies dans le Tableau I; notons l'apparition dans l'espèce isotopique deutériée comme c'est le cas dans l'anisole $\alpha, \alpha', \alpha''\text{D}_3^{16}$ et dans l'éther diéthylique $D_{10}^{25,26}$ de deux absorptions et raies intenses à 1050 et 1066 cm^{-1} (Fig. 7) correspondant aux modes de déformation du groupement CD_3 , le mode δCD_2 se situant à 1196 cm^{-1} fréquence où est observée une forte absorption infrarouge (Tableau I).

B. Discussion des perturbations spectrales observées lors des transitions solide-solide et solide-cristal liquide

Dans un premier temps, nous envisagerons d'un point de vue théorique les changements configurationnels que peuvent présenter les chaînes latérales flexibles des 4,4'-dialcoxyazoxylbenzènes étudiés puis nous décrirons les perturbations spectrales observées expérimentalement au cours des transitions polymorphique solide ou mésomorphique; enfin nous tenterons de relier pour chacun des composés étudiés les changements spectraux relevés aux changements de structure possibles de ces chaînes alcoxy.

Une analyse théorique nous conduit à n'admettre des possibilités d'isomérie cis-trans entre les chaînes alcoxy et le groupement azoxy que pour les dérivés $n = 1$ à 3; en effet, au delà de $n = 3$, les groupements alcoxy en configuration cis se situent en dehors de l'ellipsoïde d'encombrement de la partie t -azoxybenzène, ce qui en-

traîne une déformation trop importante de la molécule par rapport à la direction d'allongement de sa partie centrale: notons que ce type d'isomérie, au cours d'une transition polymorphique cristalline, a été déjà été mis en évidence par diffraction des rayons X dans le 4,4'-diethoxyazoxobenzoate.²⁹ L'apparition de défauts affectant la linéarité de la chaîne alcoxy ne peut être envisagée qu'à partir du dérivé $n = 3$; pour le dérivé $n = 2$ en effet de tels défauts font apparaître des tensions stériques trop importantes entre les atomes d'hydrogène des groupements méthyles et ceux des noyaux benzéniques. De plus, à partir de $n = 3$, seuls peuvent intervenir des défauts ne perturbant pas trop la direction moyenne d'allongement de la molécule: g^\pm en bout de chaîne ou à partir de $n = 4$, $g^\pm tg^\mp$ en milieu de chaîne. La présence du feurier défaut qui entraîne un changement de direction de la chaîne de 60° par rapport à sa direction initiale est en effet peu probable en milieu de chaîne: il est peu compatible avec le maintien dans la mésophase nématique d'un ordre à courte distance; pour le deuxième défaut, par contre, on assiste simplement à partir du noeud qu'il provoque à un déplacement latéral des deux segments de la chaîne sans que la direction générale d'allongement de la molécule soit fortement perturbée, la longueur de la chaîne se trouvant approximativement diminuée d'un chaînon. Par ailleurs, nous excluons la séquence $g^\pm g^\mp$ en raison des fortes contraintes stériques intramoléculaires qu'elle suppose.

Les changements spectraux significatifs que l'on observe au cours de différentes transitions concernent uniquement des vibrations propres aux parties latérales flexibles: vibrations de valence ν_{CarOCal} , ν_{CC} (Fig. 5), vibrations de déformation du groupement alcoxy et des chaînes hydrocarbonées (Fig. 1, 2), modes de balancement dans le plan de la chaîne du groupement méthyle (Fig. 5) et hors de ce plan des groupements méthyle et méthylène (Fig. 3, 4). En relation avec ce qui a été observé précédemment, lors de l'étude des modes externes,¹ seules les transitions solide-solide suffisamment énergétiques donnent lieu à des perturbations spectrales (Fig. 1-5); ainsi les transitions II-I des dérivés $n = 2$ et 7, I-II du composé $n = 1$ et I-I' des dérivés $n = 4$ et 7, très peu énergétiques ne donnent lieu à aucun changement d'allure spectrale tandis que pour les dérivés $n = 3$ et $n = 5$ et à un degré moindre pour le composé $n = 4$, on observe au cours des transitions II-I beaucoup plus énergétiques des perturbations spectrales importantes. Au cours de la transition mésomorphique, c'est le phénomène inverse qui est observé: pour les dérivés $n = 2, 6, 7$ ce n'est qu'à cette transition qu'apparaissent des changements d'allure spectrale tandis que pour le dérivé $n = 3, 4, 5$ on note seulement leur accentuation.

L'intensité de la raie Raman correspondant au mode de déformation symétrique "accordéon" diminue très fortement au cours des transitions solide-solide ou solide-mésophase (Fig. 1, 2). Schnur¹² ne connaissant pas l'existence du phénomène de polymorphie cristalline a situé la disparition de la raie Raman forte et donc l'apparition de défauts configurationnels dans les chaînes latérales flexibles, indifféremment dans tous les composés à la transition solide-mésophase. De plus, pour le dérivé $n = 4$ c'est au cours de la transition solide II-solide I ($T = 321$ K) qu'a lieu ce phénomène et non comme le suppose ce même auteur lors de l'autre transition polymorphe I-I' ($T = 358$ K) beaucoup moins énergétique.¹ Notons que la disparition de la raie attribuée à cette vibration lors de ces transitions ne s'accompagne pas lorsque cela serait possible (à partir des dérivés $n = 4$) de l'apparition d'une ou de plusieurs autres raies correspondant aux séquences trans des nouvelles configurations en raison peut-être de leurs trop faibles intensités.

Pour les modes $\delta\text{CarOCal}$ et $\delta\text{OCalCal}$ qui se situent à des fréquences proches dans tous les composés, on observe au cours des différentes transitions des glissements faibles de fréquence accompagnés d'une diminution importante de l'intensité de certaines raies (Fig. 1, 2). La séquence CarOCalCal ne peut avoir qu'une configuration trans et seul peut changer l'environnement de ces groupements au cours des transitions solide-solide ou solide-mésophase. Ce serait donc ce changement d'environnement qui perturberait l'intensité de ces vibration en raison de la forte polarité de ce groupement lié directement à la partie centrale t-azoxybenzène très polarisable.

Alors que pour les modes de déformation "accordéon" de la chaîne et les modes de déformation du groupement CarOCalCal, les transitions solide-solide ou solide-mésophase se traduisent essentiellement par des changements d'intensité des raies ou bandes qui leur correspondent, pour les vibrations νCC , $r_{\parallel}\text{CH}_3$, $r_{\parallel}\text{CH}_2$ et $r_{\perp}\text{CH}_3$ l'affaiblissement de l'intensité des bandes ou raies correspondantes s'accompagne de l'apparition dans le même domaine de fréquence de bandes ou raies nouvelles (Fig. 3-5) que nous avons attribuées à ces vibrations dans une nouvelle configuration. L'ensemble des attributions que nous proposons pour ces bandes ou raies nouvelles a été rassemblé dans le Tableau II; nous y avons joint les fréquences des vibrations correspondant aux configurations trans provenant du Tableau I.

Dans le cas des dérivés $n = 1$ et $n = 2$, l'étude des modes externes nous avait conduit à relier les variations d'entropie observées lors des transitions solide-solide plutôt à l'apparition d'un désordre statistique

TABLEAU II : Fréquences des vibrations de chaînes latérales en configuration trans ou possédant un ou plusieurs défauts configuratifs des di-*n*-alcoxy-4,4'-azoxybenzènes (*n* = 2 à 7)

<i>n</i>	2		3		4		5		6		7	
	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche
r ⊥ CH ₃	1120 IRm, RF	1131 IRm	1146 IRm	1145 IRf	1124 IRm	1145 IRf	1123 IRm	1146 IRép	1126 IRm	1140 f	1128 IRm	1152 IRép
	{ 1046 IRf, RTf	1046 IRf	926 IRf	1025 IRf	874 IRm	892 IRf	871 IRf	1020 IRf	890 IRf	1014 IRf	880 IRf	
r // CH ₃	924 IRf	904 IRf	889 IRf	904 IRép	780 IRf	757 IRf	787 IRf	760 IRm	799 IRf	877 IRf	892 IRm	
	{ 770 IRf	772 IRf	767 IRm	744 IRm	741 IRm	779 IRép	744 IRm	732 IRép	786 IRf	752 IRf	798 IRm	786 IRf
r ⊥ CH ₂	1042 IRf	1138 RF	1067 IRF	1141 RF	1067 IRF	1130 RF	1074 IRm	1130 IRm	937 IRf	1140 Rm		
	{ 1016 IRf	1062 IRF	1036 IRF	1033 IRF	970 IRm	1030 IRép	990 IRf	1050 IRf	1077 IRm			
ν CC	975 IRf									1063 IRÉP	1023 IRF	
	{									1047 IRÉP	968 IRm	
										1036 IRf	988 IRf	

IR : infrarouge ; R : Raman ; TF : très fort ; F : fort ; m : moyenne ; f : faible ; ép : épaulement.

dans le cristal qu'à des changements configurationnels de type *cis-trans* entre le groupement alcoxy et la partie azoxy.¹ L'étude des modes internes n'infirme pas cette hypothèse: dans le cas de $n = 1$, les perturbations spectrales entre les deux formes solides concernent des variations d'intensité de certaines raies plutôt que des variations de fréquence (Fig. 6), tandis que pour le dérivé $n = 2$, des changements spectraux de même nature n'apparaissent que lors de la transition mésomorphique (Fig. 1, 3, 5). Ces variations d'intensité concernent des raies correspondant aux vibrateurs CarOCal; elles se retrouvent dans les composés de rang plus élevé dans lesquels une isomérisation de type *cis-trans* est exclue; il faut donc penser que ces changements rendent plutôt compte de l'environnement différent de chaque molécule dans les deux états de la transition en raison de la grande polarité de la liaison étheroxyde en position α de la partie centrale fortement polarisable. De plus notons que pour le composé $n = 2$, l'absence dans le spectre de la forme solide haute température ou de l'état nématique d'absorptions ou de raies nouvelles attribuables à des changements de configuration des chaînes éthoxy confirme l'hypothèse que nous avons faite précédemment relative à l'absence dans ce composé de défauts de type g^\pm .

Pour le composé $n = 3$, on observe au cours de la transition II-I l'apparition dans la région des vibrations ν_{CC} de bandes infarouges intenses à 980 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} tandis que diminuent en intensité les absorptions correspondant aux modes ν_{CC} de la forme solide basse température (Fig. 3). Dans cette dernière forme cristalline on a montré par diffraction des rayons X que les groupes propyloxy ont une structure toute *trans*.²⁷ Cette évolution est en faveur de l'existence dans la forme solide haute température du seul défaut envisageable: g^\pm sur la dernière liaison Cal-Cal des chaînes latérales. En accord avec cette hypothèse, notons l'apparition dans les spectres de la forme solide I (Fig. 3-5) d'absorptions et raies que nous avons attribuées aux modes r_{\parallel} et r_{\perp} des groupements méthyle et r des groupements méthylène dans la nouvelle configuration (Tableau II).

De grandes analogies spectrales existent entre les dérivés $n = 3$ et $n = 5$ dans les régions propres aux vibrations des groupements CarOCal, aux vibrations ν_{CC} , r_{\perp} ou $r_{\parallel}\text{CH}_3$ et $r\text{CH}_2$ pour les formes solides haute et basse températures (Fig. 3-5). Ceci d'une part nous incite à faire pour la chaîne pentyloxy dans le solide basse température l'hypothèse d'une configuration toute *trans*; d'autre part, ceci met en évidence l'apparition, lors de la transition polymorphique solide, de défauts configurationnels, la rupture de la linéarité de la chaîne alkyle étant liée entre autres à la présence des bandes in-

frarouges vers 980 et 1070 cm^{-1} attribuées comme pour le dérivé $n = 3$ à des modes de valence νCC gauche; de même sont observées des bandes infrarouges nouvelles attribuées au mode de balancement des groupements méthyle et méthylène dans la configuration gauche (Tableau II). La similitude spectrale de ces composés $n = 3$ et $n = 5$ dans leurs formes solides haute température incline à faire l'hypothèse pour le dérivé $n = 5$ dans cette phase solide d'un défaut g^\pm en bout des chaînes plutôt que de défauts $g^\pm tg^\mp$ en milieu de chaîne.

Pour le composé $n = 4$, on note dans les spectres de la phase solide basse température à côté des absorptions et raies attribuées aux chaînes butyloxy en configuration trans la présence d'autres absorptions ou raies qui ne peuvent correspondre qu'à des configurations gauches de ces chaînes (Tableau II): relevons en particulier les absorptions à 1074 cm^{-1} et 970 cm^{-1} (Fig. 3); par ailleurs notons à l'appui de cette hypothèse la similitude dans la région 700–900 cm^{-1} des spectres de la phase solide basse température du dérivé $n = 4$ avec ceux des formes solides haute température des composés $n = 3$ et 5 (Fig. 3, 4). En ce qui concerne le mode accordéon δCCC , il lui correspond une raie large dont le maximum est proche de celui du composé $n = 3$ (Fig. 1). L'observation des spectres de la phase solide haute température du composé $n = 6$ entre 700 et 1300 cm^{-1} (Fig. 4, 5) conduit aux mêmes conclusions que celles avancées dans le cas de $n = 4$; de plus, pour ce composé dans cette même phase solide deux modes "accordéon" sont attribués qui correspondent à deux séquences trans différentes des chaînes hexyloxy (Tableau I): on note la quasi disparition des raies intenses à 289 cm^{-1} et 367 cm^{-1} qui leur correspondent lors de la transition mésomorphique (Fig. 2). L'ensemble de ces résultats est en faveur de la présence, dès la phase solide basse température des composés $n = 4$ et $n = 6$, de défauts configurationnels.

Pour $n = 7$, on retrouve spectroscopiquement les résultats²⁰ obtenus par diffraction des rayons X sur la configuration *trans* de la chaîne heptyloxy dans l'état solide basse température; ainsi dans la région du mode accordéon contrairement au composé $n = 6$ une seule raie attribuable à cette vibration est observée (Fig. 2); de même dans la région des modes de valence νCC et des modes de balancement des groupes méthyles et méthylène, les spectres s'interprètent dans l'hypothèse d'une configuration toute *trans* de la chaîne heptyloxy (Fig. 4, 5). La transition I-I' ne comporte aucun changement configurationnel; par contre le passage à la phase smectique s'accompagne de la diminution ou disparition des bandes ou raies attribuées à la configuration *trans*, de nouvelles bandes ou raies

apparaissant qui correspondent à des défauts g^\pm ou $g^\pm tg^\mp$ de la chaîne hydrocarbonée (Tableau II).

CONDITIONS EXPERIMENTALES

La purification des composés a été décrite précédemment ainsi que les conditions d'enregistrement des spectres Raman.¹

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 225. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes fines. Pour les études à température égale ou supérieure à 298 K une cellule chauffante Perkin Elmer modèle 124 a été utilisée; pour celles qui ont été effectuées à 90 K, une cellule à froid conventionnelle refroidie par de l'azote liquide a été utilisée. Les composés $n = 3$ et $n = 5$, dont la vitesse de transformation I-II est élevée, étaient fondus puis ramenés à la phase II par refroidissement à la température ordinaire dans un but d'homogénéisation. Dans le cas des composés $n = 4, 6, 7$, pour lesquels dans ces conditions le passage I-II n'est pas observé, le produit II était déposé sur les faces d'ICs par évaporation d'une solution étherée. Pour tous les composés, le même échantillon était étudié soit dans la cellule à froid, soit dans la cellule chauffante. Au cours de l'enregistrement des spectres dans la cellule chauffante, l'état physique des composés était vérifié pour les formes solides II ou I à partir d'absorptions spécifiques de l'un ou de l'autre polymorphe et pour les états cristal liquide et liquide par les variations d'anisotropie optique observées à l'aide de nicols croisés.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame Joëlle Filliaux (Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université P. et M. Curie) pour son aide technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Gruger, F. Romain, et N. Le Calvé, Part I, this journal.
2. B. J. Bulkin, D. Grunbaum, et A. V. Santoro, *J. Chem. Phys.* **51**, 1602 (1969).
3. B. J. Bulkin et W. B. Lok, *J. Phys. Chem.* **77**, 326 (1973).
4. C. Destrade et H. Gasparoux, *J. Phys. (Paris)* **36**, 105 (1975).
5. C. Destrade, F. Guillon, et H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 115 (1976).

6. N. Yellin et I. W. Levin, *Biochem.* **16**, 642 (1977).
7. K. Usha Denitz, A. I. Mehta, U. R. K. Rao, P. S. Parvathanathan, et A. S. Paranjpe, *Phys. Lett.* **63 A**, 105 (1977).
8. H. Matsuura et H. Murata, *J. Raman Spectrosc.* **12**, 144 (1982).
9. A. Gruger et N. Le Calvé, *J. Mol. Struct.* **21**, 97 (1974).
10. K. Shibata, M. Kutsukane, H. Takahashi, et K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 406 (1976).
11. J. M. Schnur, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1141 (1972).
12. J. M. Schnur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 155 (1973).
13. S. I. Mizushima et T. Shimanouchi, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **20**, 86 (1944).
14. A. Gruger et N. Le Calvé, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1253 (1972).
15. C. Vogel, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (1978).
16. M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin, et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.* **1963**, 1047.
17. E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).
18. C. Garrigou-Lagrange, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux (1962).
19. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 116 (1961).
20. J. H. Schachtschneider et R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963).
21. R. G. Snyder et J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta* **19**, 85 (1963).
22. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **47**, 1316 (1967).
23. H. Takeushi, T. Shimanouchi, M. Tasumi, G. Vergoten, et G. Fleury, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 449 (1974).
24. F. Berdozi, R. G. Priest, et J. M. Schnur, *J. Raman Spectrosc.* **4**, 389 (1971).
25. J. P. Perchard, J. C. Monier, et P. Dizabo, *Spectrochim. Acta* **27A**, 447 (1971).
26. H. Weiser, W. G. Laidlaw, P. J. Krueger, et H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1055 (1968).
27. F. Romain, J. Guilhem et A. Gruger, à paraître.
28. M. Cotrait, P. Marsau, et H. Pesquer, *Acta Cryst. B* **35**, 1102 (1979).
29. W. R. Krigbaum, et T. Taga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 85 (1974).